

А. А. Хачатрян

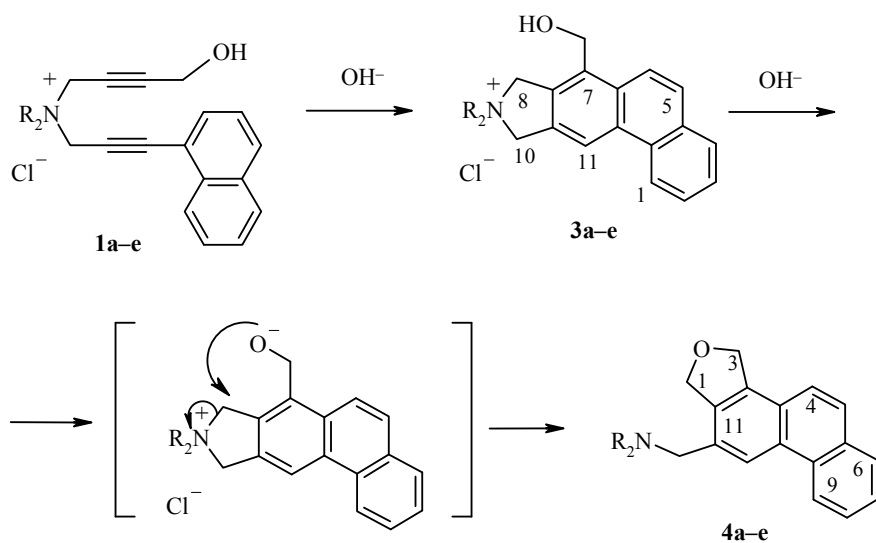
**ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ПРОПИНИЛЬНОМ ФРАГМЕНТЕ
И У АТОМА АЗОТА НА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНУЮ
ЦИКЛИЗАЦИЮ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРИДА (3-АРИЛ-
2-ПРОПИНИЛ)-(4-ГИДРОКСИ-2-БУТИНИЛ)АММОНИЯ, А ТАКЖЕ
НА РЕЦИКЛИЗАЦИЮ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРОДУКТОВ**

Циклизация хлоридов диалкил(4-гидрокси-2-бутинил)[3-(α -нафтил)-2-пропинил]аммония под действием водного раствора КОН происходит в более жёстких условиях (соотношение соль–основание, 1:1), чем в случае их 3-фенил(*n*-хлорфенил, алкенил)замещённых аналогов (соотношение соль–КОН, 5:1). Подобное ужесточение условий требуется также для циклизации хлоридов (4-гидрокси-2-бутинил)-(3-фенил-2-пропинил)пиперазиний- и -дициклогексиламмония. Наряду с продуктами циклизации – соответствующими хлоридами диалкил(7-гидрокси-симетил)нафто[1,2-*f*]изоиндолиния или диалкил(4-гидрокси-симетил)бензо[*f*]изоиндолиния образуются также продукты рециклизации последних – производные диалкиламинофенантро[1,2-*c*]фурана или диалкиламинонафто[1,2-*c*]фурана. Указанные производные становятся основными продуктами превращения исходных солей при соотношении соль–КОН, 1:2, и увеличении продолжительности реакции. Полученные результаты объясняются действием стерического фактора, а также меньшей термической устойчивостью полученных солей системы нафто[1,2-*f*]изоиндолиния по сравнению с их аналогами системы бензо[*f*]изоиндолиния.

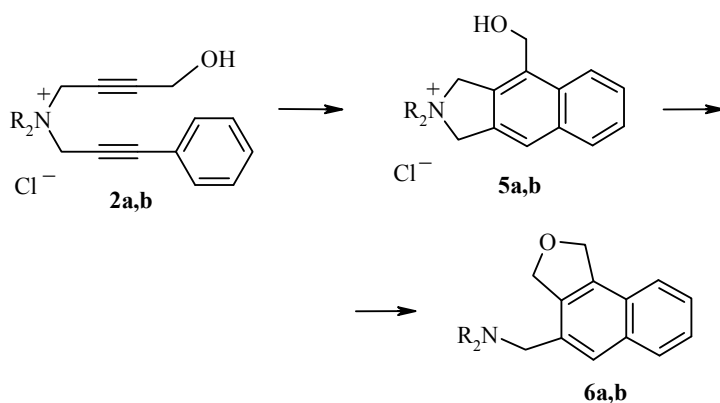
Ключевые слова: 4-(диалкиламинометил)-1,3-дигидрофенантро[1,2-*c*]фураны, 1-(1,3-дигидронафто[1,2-*c*]фуран-4-илметил)-4-(*p*-фторфенил)пиперазин, 4-(дициклогексиламинометил)-1,3-дигидронафто[1,2-*c*]фуран, хлориды диалкил(4-гидрокси-2-бутинил)[3-(α -нафтил)-2-пропинил]аммония, внутримолекулярная циклизация и рециклизация под действием щёлочи.

Ранее было установлено, что хлориды R_2 -(4-гидрокси-2-бутинил)(3- R^1 -2-пропинил)аммония (где $R = \text{Alk}$, $R + R = (\text{CH}_2)_n$, $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$, $R^1 = \text{Ph}$, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, алкенил) в присутствии водного раствора КОН (молярное соотношение соль–щелочь, 5:1) подвергаются циклизации с образованием соответствующих хлоридов 2,2- R -4-(гидрокси-симетил)изоиндолиния [1–4]. Для начала реакции требуется подогрев реакционной смеси до 50–55 °С, после чего температура самопроизвольно повышается до 85–90 °С и в течение 5–10 мин образуются продукты циклизации. Отмечено также образование продуктов рециклизации (например, при $R^1 = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ [3]), протекающей с раскрытием гетероцикла фрагмента изоиндолиния и образованием дигидрофуранового цикла. Обнаружено, что соли с $R^1 = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ менее реакционноспособны и для их циклизации требуются более жесткие условия [4].

С целью выявления влияния строения исходных солей на их превращения под действием водного КОН нами в настоящей работе изучены особенности циклизации и рециклизации солей **1a–e** и **2a,b** – структурных аналогов указанных выше хлоридов.



1, 3, 4 a R = Et, b R = Pr, c R + R = (CH₂)₄, d R + R = (CH₂)₅, e R + R = (CH₂)₂O(CH₂)₂



2, 5, 6 a R + R = *p*-FC₆H₄N $\begin{cases} (\text{CH}_2)_2 \\ (\text{CH}_2)_2 \end{cases}$ b R = (CH₂)₅CH

Соли **1a–e**, **2a,b**, по сравнению с их изученными ранее аналогами [1–4], циклизуются в более жёстких условиях: реакция происходит только при молярном соотношении соль–KOH, 1:1. После предварительного нагревания до 50–55 °С температура реакционной массы самопроизвольно повышается до 72–75 °С и далее снижается до комнатной.

В случае солей **1a–c** из реакционной смеси с выходами 32, 65 и 67% были выделены продукты циклизации – соли **3a–c** соответственно, а также продукты рециклизации последних – амины **4a–c** с выходами 45, 15 и 13% соответственно. Полученные соединения **3a,c** – кристаллические вещества, плохо растворимые в воде. Попытки получить в кристаллическом виде хорошо растворимую в воде соль **3b** не увенчались успехом. Существенно

меньший выход соли **3a** по сравнению с солями **3b,c**, по-видимому, объясняется действием стерического фактора: менее объёмные заместители при атоме азота (Et) создают меньше стерических препятствий для приближения к нему алкоксильного аниона, за которым следует раскрытие азотсодержащего гетероцикла [4].

Отмеченная выше необходимость более жёстких условий циклизации солей **1a–e**, **2a,b** по сравнению с их ранее изученными аналогами, вероятно, в первую очередь, связана с неблагоприятным для этой реакции большим объёмом нафтильного фрагмента по сравнению с фенильным или алкенильным, а также объёмистыми заместителями у атома азота (стерический фактор). Не исключена и отрицательная роль большей электроннодонорной способности нафтильного фрагмента, затрудняющей электронный перенос по шестичленному циклическому механизму, что ранее наблюдалось при замене фенильного заместителя на более электроннодонорный толильный [4] (электронный фактор). Следует отметить, что для циклизации всех изученных ранее и в настоящей работе 4-гидрокси-2-бутинилзамещённых солей типа **1** и **2**, вероятно, неблагоприятно наличие гидроксильной группы, затрудняющей нуклеофильную атаку диенового фрагмента на атом углерода в положении 3 диенофила, а также уменьшающей концентрацию щёлочи в результате образования соответствующих алкоголятов.

Амины **4a–e**, **6a,b** были единственными продуктами, полученными с выходами 70–75% в результате выдерживания солей **3a–e**, **5a,b** при 75–80 °С в течение 1–1.5 ч с водным КОН (молярное соотношение соль–КОН, 1:2). Все синтезированные соединения **4**, **6** – кристаллические вещества. Пикраты аминов **4a–c** не дают депрессии температуры плавления при смешении с пикратами образцов тех же аминов, полученных в условиях циклизации солей **1a–c** (см. выше). Следует отметить, что рециклизация изученных хлоридов нафто[1,2-*f*]изоиндолина **3a–e** происходит в более мягких условиях, чем аналогичное превращение подобным образом замещённых хлоридов бензо[*f*]изоиндолина (соотношение соль–КОН, 1:2, температура 90–92 °С, продолжительность реакции 1.5–3 ч) [2, 3, 5]. Это указывает на меньшую термическую устойчивость системы нафто[1,2-*f*]изоиндолина по сравнению с системой бензо[*f*]изоиндолина. Однако принадлежащие к последней системе соли **5a,b**, имеющие при атоме азота объёмные заместители, рециклируются в тех же условиях, что и соли **3a–c**. Это свидетельствует о несомненном влиянии на устойчивость также замещения у атома азота.

Состав и строение исходных солей **1a–e**, а также продуктов циклизации **3a–c** и продуктов рециклизации **4a–e**, **6a,b** подтверждены результатами элементного анализа и данными ИК спектров. Структура солей **3a,c** и аминов **4a–e**, **6a,b** доказана также данными спектров ЯМР ^1H и ^{13}C .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры исходных и циклических солей снимали в вазелиновом масле, а аминов – в виде пленки из хлороформа на спектрометре UR-20. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на спектрометре Varian Mercury 300VX (300 и 75 МГц соответственно) при 303 К. Химические сдвиги приведены для растворов в смеси ДМСО- d_6 – CCl_4 , 1:3, внутренний стандарт ТМС.

Чистоту солей **1a–e** и **2a,b** проверяли методом ТСХ на пластинках Silufol UV 254 в системе растворителей *n*-бутанол–этанол–вода–уксусная кислота, 8:2:3:1, проявление парами иода. Сигналы в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C солей **3a,c** и аминов **5a–e**, **6a,b** отнесены на основании данных двумерных спектров COSY, NOESY и HMQC.

[3-(α -Нафтил)-2-пропинил](дипропил)амин, не описанный ранее, синтезируют, выдерживая смесь 5.5 г (52 ммоль) дипропиламина, 7.7 г (50 ммоль) нафтилацетилена, 1.6 г (53 ммоль) параформа, 0.3 г хлорного железа и 0.3 г диацетата меди в 40 мл диоксана в течение 50 ч при 90–92 °С. После обычной обработки (подкисления реакционной смеси 20% HCl, упаривания диоксана, подщелачивания и экстракции эфиром остатка, упаривания полученного экстракта [4]) получают 8.6 г (65%) целевого амина. Т. кип. 192 °С (1–2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.573, т. пл. пикрата 113–114 °С (EtOH). Найдено, %: С 85.69; Н 8.39; N 5.11. C₁₉H₂₃N. Вычислено, %: С 85.99; Н 8.73; N 5.28.

Синтез исходных солей 1a–e и 2a,b (общая методика). К раствору 8 ммоль диалкил[3-(α -нафтил)-2-пропинил]амина [6–8], 1-(3-фенил-2-пропинил)-4-(*n*-фторфенил)пиперазина или 3-фенил-2-пропинил(дициклогексил)амина [9] в 7–8 мл ацетонитрила прибавляют 16 ммоль хроматографически чистого 4-гидрокси-1-хлор-2-бутина, синтезированного по известной методике [10]. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре приблизительно 16 ч, далее упаривают на роторном испарителе и остаток промывают абсолютным эфиром (2×30 мл). Получают соль **1a–e** или **2a,b** в аналитически чистом виде.

Хлорид (4-гидрокси-2-бутинил)[3-(α -нафтил)-2-пропинил]диэтиламмония (1a). Выход 98%. Гигроскопичное, мёдообразное вещество. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2220 (дизамещённая ацетиленовая связь), 3100–3500, 1100, 1020 (ОН), 3070, 1600 (ароматическое кольцо), 780, 770, (три- и 1,2-дизамещённое бензольное кольцо). Найдено, %: Cl 10.65; N 4.31. C₂₁H₂₄ClNO. Вычислено, %: Cl 10.37; N 4.10.

Хлорид (4-гидрокси-2-бутинил)[3-(α -нафтил)-2-пропинил]дипропиламмония (1b). Выход 96%. Белые кристаллы, т. пл. 156 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3200–3360, 1080, 1030 (ОН), 3060, 1600 (ароматическое кольцо), 2240 (дизамещённая ацетиленовая связь), 760, 780 (1,2-ди- и тризамещённое бензольное кольцо). Найдено, %: Cl 9.85; N 4.21. C₂₃H₂₈ClNO. Вычислено, %: Cl 9.58; N 3.79.

Хлорид 1-(4-гидрокси-2-бутинил)-1-[3-(α -нафтил)-2-пропинил]пирролидиния (1c). Выход 95%. Мёдообразное вещество. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3350, 1070, 1040 (ОН), 3150–3040, 1580 (ароматическое кольцо), 2240 (дизамещённая ацетиленовая связь), 830, 780, 760 (1,2-ди- и 1,2,3-тризамещённое бензольное кольцо). Найдено, %: Cl 10.69; N 4.35. C₂₁H₂₂ClNO. Вычислено, %: Cl 10.43; N 4.12.

Хлорид 1-(4-гидрокси-2-бутинил)-1-[3-(α -нафтил)-2-пропинил]пиперидиния (1d). Выход 96%, т. пл. 171 °С (абс. EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3200–3340, 1070, 1030 (ОН), 3060, 3030, 1600 (ароматическое кольцо), 2240 (дизамещённая ацетиленовая связь), 790, 770 (три- и 1,2-дизамещённое бензольное кольцо). Найдено, %: Cl 10.35; N 4.23. C₂₂H₂₄ClNO. Вычислено, %: Cl 10.02; N 3.96.

Хлорид 4-(4-гидрокси-2-бутинил)-1-[3-(α -нафтил)-2-пропинил]морфолина (1e). Выход 97%, т. пл. 183–184 °С (абс. EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3200–3350, 1080, 1040, (ОН), 3060, 3040, 1580, (ароматическое кольцо), 2230 (дизамещённая ацетиленовая связь), 790, 760 (три- и 1,2-дизамещённое бензольное кольцо). Найдено, %: Cl 10.26; N 3.68. C₂₁H₂₂ClNO₂. Вычислено, %: Cl 9.96; N 3.94.

Хлорид 1-(4-гидрокси-2-бутинил)-1-(3-фенил-2-пропинил)-4-(*n*-фторфенил)пиперазиния (2a). Выход 92%, т. пл. 178–179 °С (абс. EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3100–3350, 1080, 1030 (ОН), 3040, 1600 (ароматическое кольцо), 2240 (дизамещённая ацетиленовая связь), 840, 770, 730 и 710, (1,4-ди- и монозамещённое бензольное кольцо соответственно). Найдено, %: Cl 9.22; N 7.34. C₂₃H₂₄ClFN₂O. Вычислено, %: Cl 8.89; N 7.02.

Хлорид (4-гидрокси-2-бутирил)(3-фенил-2-пропинил)дициклогексиламмония (2b). Выход 96%, т. пл. 180 °С (абс. EtOH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3100–3330, 1060, 1030 (ОН), 3060, 3030, 1600 (ароматическое кольцо), 2240 (дизамещённая ацетиленовая связь), 760, 730, 690 (монозамещённое бензольное кольцо). Найдено, %: Cl 9.22; N 3.73. $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{ClNO}$. Вычислено, %: Cl 8.86; N 3.50.

Циклизация солей 1a–c (общая методика). К раствору 6–7 ммоль соли **1a–c** в 3 мл воды прибавляют 0.6–0.7 мл 2 N раствора KOH (молярное соотношение соль–щёлочь, 5:1). Полученную смесь нагревают при перемешивании до 50–55 °С и выдерживают при этой температуре 6–8 мин (саморазогревание смеси не наблюдается). Затем при 40 °С прибавляют раствор KOH (для достижения молярного соотношения соль–щёлочь, 1:1). Смесь нагревают до 50–55 °С в течение 5–10 мин, при этом температура смеси самопроизвольно поднимается до 72–75 °С, а затем постепенно снижается до комнатной. Остывшую реакционную массу экстрагируют эфиром (3×30 мл). После промывания эфирного экстракта водой в нём титрованием 0.1 N H_2SO_4 обнаруживают наличие амина (47% в случае соли **1a**, 17% в случае соли **1b** и 15% в случае соли **1c**). Экстракт затем промывают водой, высушивают MgSO_4 , упаривают и получают амин **4a–c** с выходом 45, 15 и 13%, соответственно, который перекристаллизовывают из этанола. Пикрат каждого амина **4a–c** не даёт депрессии температуры плавления при смешивании с пикратом образца соответствующего амина, полученного при рециклизации солей **3a–c**.

После экстракции амина **4** в случае солей **1a,c** из реакционной смеси фильтрованием выделяют продукт циклизации – соль **3a,c** (выход 20 и 40% соответственно). Для выделения соли **3a–c**, оставшейся в водном растворе, последний подкисляют водным раствором HCl и упаривают досуха. Из остатка абсолютным этанолом экстрагируют соль **3a–c**, которую высаживают абсолютным эфиром. Суммарные выходы продуктов **3a–c** составляют 32, 65 и 67% соответственно.

Хлорид 7-гидроксиметил-9,9-диэтилнафто[1,2-*f*]изоиндолиния (3a). Выход 0.82 г (32%), т. пл. 247–248 °С (H_2O). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3300–3500, 1080, 1050, 1020 (ОН), 3050, 1600 (ароматическое кольцо), 880, 810, 770, 730 (пента-, 1,2,3,4-тетра-, 1,2-дизамещённое бензольное кольцо соответственно). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 1.37 (6H, т, *J* = 7.2, 2CH₃); 3.69 (4H, м, 2CH₂CH₃); 5.07 (2H, д, *J* = 5.5, CH₂OH); 5.13 (2H, с) и 5.36 (2H, с, 8,10-CH₂); 5.70 (1H, т, *J* = 5.5, ОН); 7.63 (1H, м) и 7.69 (1H, м, H-2,3); 7.86 (1H, д, *J* = 9.2) и 8.08 (1H, д, *J* = 9.2, H-5,6); 7.95 (1H, д, *J* = 7.7, *J* = 1.7) и 8.75 (1H, д, д, *J* = 8.1, *J* = 1.1, H-1,4); 8.74 (1H, с, H-11). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 8.7 (CH₃); 55.9 (CH₂CH₃); 58.5 (OCH₂); 65.3 и 66.1 (C-8,10); 115.9, 122.0, 122.7, 126.5, 126.6, 127.0 и 128.1 (C-1,2,3,4,5,6,11); 129.3, 129.6, 130.3, 130.5, 131.1, 132.1 и 133.2 (C-4a,6a,7,7a,10a,11a,11b). Найдено, %: Cl 10.62; N 4.29. $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{ClNO}$. Вычислено, %: Cl 10.37; N 4.10.

Хлорид 7-гидроксиметил-9,9-дипропилнафто[1,2-*f*]изоиндолиния (3b). Выход 1.66 г (65%), стеклообразное вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3200–3500 (ОН), 3040, 1600 (ароматическое кольцо), 1080, 1050 (ОН), 870, 810, 760, 740 (пента-, 1,2,3,4-тетра-, 1,2-дизамещённое бензольное кольцо соответственно). Найдено, %: Cl 9.29; N 4.16. $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{ClNO}$. Вычислено, %: Cl 9.58; N 3.79.

Хлорид 9,9-тетраметилен-7-гидроксиметилнафто[1,2-*f*]изоиндолиния (3c). Выход 1.36 г (67%), т. пл. 232–233 °С (H_2O). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3250–3500 1060, 1030 (ОН), 1580 (ароматическое кольцо), 870, 810, 760, 730, (пента-, 1,2,3,4-тетра- и 1,2-дизамещённое бензольное кольцо соответственно). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.32 (4H, м, 2NCH₂CH₂); 3.86 (4H, м, 2NCH₂CH₂); 5.03 (2H, уш. с, OCH₂); 5.17 (2H, с) и 5.39 (2H, с, 8,10-CH₂); 5.80 (1H, уш. с, ОН); 7.63 (1H, м) и 7.68 (1H, м, H-2,3); 7.86 (1H, д, *J* = 9.2) и 8.09 (1H, д, *J* = 9.2, H-5,6); 7.95 (1H, д, д, *J* = 7.7, *J* = 1.9) и 8.75 (1H, д, д, *J* = 8.2, *J* = 1.3, H-1,4); 8.76 (1H, с, H-11). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 21.4 (NCH₂CH₂); 58.5 (OCH₂); 62.7 (NCH₂CH₂); 66.0 и 66.5 (C-8,10); 116.3, 122.1, 122.7, 126.5, 126.6, 127.0 и 128.1 (C-1,2,3,4,5,6,11); 129.4, 129.7, 130.2,

130.7, 131.1, 132.2 и 133.7 (C-4a,6a,7,7a,10a,11a,11b). Найдено, %: Cl 0.71; N 4.23. C₂₁H₂₂ClNO. Вычислено, %: Cl 10.43; N 4.12.

Циклизация солей 1a–e и 2a,b с последующей рециклизацией образующихся продуктов 3a–e и 5a,b соответственно (общая методика). После циклизации по описанной выше методике солей **1a–e**, **2a,b** к остывшей реакционной массе прибавляют KOH, растворённый в 1 мл воды (суммарное молярное соотношение основание–соль, 2:1), полученную смесь выдерживают в течение 1 ч при 80–85 °С. Затем остывшую реакционную массу экстрагируют (3×30 мл) эфиром (в случае солей **1a–c**) или дихлорметаном (в случае солей **1d,e** и **2a,b**). В экстракте (после промывания водой) титрованием 0.1 н H₂SO₄ обнаруживают наличие 73–75% амина. Далее экстракт промывают водой, высушивают MgSO₄, упаривают, остаток перекристаллизовывают. Получают продукт рециклизации **4a–e**, **6a,b**.

11-Дизтиламинометил-1,3-дигидрофенантро[1,2-с]фуран (4a). Выход 1.52 г (72%), т. пл. 63–64 °С (EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3030, 1600 (ароматическое кольцо), 1100, 1060, (C–O–C в цикле), 870, 810, 730 (пента-, 1,2,3,4-тетра-, 1,2-дизамещённое бензольное кольцо соответственно). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.08 (6H, т, *J* = 7.1, 2CH₃); 2.55 (4H, к, *J* = 7.1, 2CH₂CH₃); 3.73 (2H, с, NCH₂); 5.28 (2H, т, *J* = 2.8, 1-CH₂); 5.44 (2H, т, *J* = 2.8, 3-CH₂); 7.50 (1H, д, *J* = 8.9) и 7.74 (1H, д, *J* = 8.9, H-4,5); 7.56 (1H, м) и 7.63 (1H, м, H-7,8); 7.88 (1H, д, *J* = 7.8, *J* = 1.7) и 8.69 (1H, д, *J* = 8.2, H-6,9); 8.50 (1H, с, H-10). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 11.4 (CH₃); 46.2 (CH₂CH₃); 56.8 (NCH₂); 72.2 и 73.3 (C-1, C-3); 121.3, 122.0, 122.4, 124.3, 125.7, 126.1 и 126.5 (C-4,5,6,7,8,9,10); 128.1, 129.1, 129.8, 131.1, 132.3, 135.6 и 136.5 (C-3a,3b,5a,9a,9b,11,11a). Найдено, %: C 82.23; H 7.80; N 4.25. C₂₁H₂₃NO. Вычислено, %: C 82.58; H 7.59; N 4.59. Т. пл. пикрата 195–196 °С (EtOH), т. пл. гидрохлорида 200–202 °С (EtOH).

11-Дипропиламинометил-1,3-дигидрофенантро[1,2-с]фуран (4b). Выход 1.63 г (70%), т. пл. 50–52 °С (EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3060, 1600 (ароматическое кольцо), 1080, 1040 (C–O–C в цикле), 870, 810, 770, 730 (пента-, 1,2,3,4-тетра-, 1,2-дизамещённое бензольное кольцо соответственно). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 0.88 (6H, т, *J* = 7.3, 2CH₃); 1.52 (4H, м, 2CH₂CH₃); 2.42 (4H, м, 2NCH₂CH₂); 3.72 (2H, с, NCH₂); 5.27 (2H, т, *J* = 2.8, 1-CH₂); 5.44 (2H, т, *J* = 2.8, 3-CH₂); 7.50 (1H, д, *J* = 8.9) и 7.74 (1H, д, *J* = 8.9, H-4,5); 7.56 (1H, м) и 7.63 (1H, м, H-7,8); 7.88 (1H, д, *J* = 7.8, *J* = 1.6) и 8.67 (1H, д, *J* = 8.2, H-6,9); 8.51 (1H, с, H-10). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 11.5 (CH₃); 19.6 (CH₂CH₃); 55.5 (NCH₂CH₂); 57.8 (NCH₂); 72.3 и 73.3 (C-1,3); 121.4, 122.0, 123.3, 124.3, 125.6, 126.1 и 126.5 (C-4,5,6,7,8,9,10); 128.1, 129.1, 129.9, 131.1, 132.2, 135.6 и 136.4 (C-3a,3b,5a,9a,9b,11,11a). Найдено, %: C 82.52; H 8.32; N 4.39. C₂₃H₂₇NO. Вычислено, %: C 82.84; H 8.16; N 4.20. Т. пл. пикрата 192–193 °С (EtOH), т. пл. гидрохлорида 205–207 °С (EtOH).

1-(1,3-Дигидрофенантро[1,2-с]фуран-11-илметил)пирролидин (4c). Выход 1.3 г (71%), т. пл. 82–83 °С (EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3060, 1600 (ароматическое кольцо), 1080, 1040 (C–O–C в цикле), 870, 810, 770, 730 (пента-, 1,2,3,4-тетра- и 1,2-дизамещённое бензольное кольцо соответственно). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.81 (4H, м, 2NCH₂CH₂); 2.54 (4H, м, 2NCH₂CH₂); 3.79 (2H, уш. с, NCH₂); 5.28 (2H, т, *J* = 2.8, 1-CH₂); 5.45 (2H, т, *J* = 2.8, 3-CH₂); 7.50 (1H, д, *J* = 8.9) и 7.75 (1H, д, *J* = 8.9, H-4,5); 7.56 (1H, м) и 7.64 (1H, м, H-7,8); 7.88 (1H, д, *J* = 7.8, *J* = 1.7) и 8.71 (1H, д, *J* = 8.1, H-6,9); 8.52 (1H, уш. с, H-10). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 23.1 (NCH₂CH₂); 53.5 (NCH₂CH₂); 58.5 (NCH₂); 72.4 и 73.2 (C-1,3); 121.1 (уш.), 122.0, 122.5, 125.7, 126.2, 126.6 и 128.1 (C-4,5,6,7,8,9,10); 129.2, 129.9, 131.1, 131.8 (уш.), 135.5 и 136.4 (C-3a,3b,5a,9a,9b,11,11a). Найдено, %: C 82.78; H 7.21; N 4.33. C₂₁H₂₁NO. Вычислено, %: C 83.13; H 6.98; N 4.62. Т. пл. пикрата 179–180 °С (EtOH), т. пл. гидрохлорида 222–223 °С (EtOH).

1-(1,3-Дигидрофенантро[1,2-с]фуран-11-илметил)пиперидин (4d). Выход 1.33 г (70%), т. пл. 120 °С (EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3050, 1600 (ароматическое

кольцо), 1080, 1040, (C–O–C в цикле), 870, 810, 730 (пента-, 1,2,3,4-тетра- и 1,2-дизамещённое бензольное кольцо соответственно). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.48 (2H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.60 (4H, м, $2\text{NCH}_2\text{CH}_2$); 2.43 (4H, м, $2\text{NCH}_2\text{CH}_2$); 3.64 (2H, с, NCH_2); 5.29 (2H, т, $J = 2.8$, 1- CH_2); 5.44 (2H, т, $J = 2.8$, 3- CH_2); 7.50 (1H, д, $J = 8.9$) и 7.74 (1H, д, $J = 8.9$, H-4,5); 7.56 (1H, м) и 7.63 (1H, м, H-7,8); 7.87 (1H, д, $J = 7.8$, $J = 1.7$) и 8.68 (1H, д, $J = 8.3$, H-6,9); 8.47 (1H, с, H-5). Найдено, %: C 82.85; H 7.53; N 4.63. $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}$. Вычислено, %: C 83.24; H 7.230; N 4.41. Т. пл. пикрата 226 °C (EtOH), т. пл. гидрохлорида 235 °C (EtOH).

4-(1,3-Дигидрофенантро[1,2-с]фуран-4-илметил)морфолин (4e). Выход 1.36 г (71%), т. пл. 139 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{--Et}_2\text{O}$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3040, 1600 (ароматическое кольцо), 1050, 1010 (C–O–C в цикле), 870, 810, 770, 710 (пента-, 1,2,3,4-тетра- и 1,2-дизамещённое бензольное кольцо). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.46 (4H, м, $2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 3.63 (4H, м, $2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 3.69 (2H, с, NCH_2); 5.31 (2H, т, $J = 2.8$, 1- CH_2); 5.45 (2H, т, $J = 2.8$, 3- CH_2); 7.51 (1H, д, $J = 8.8$) и 7.77 (1H, д, $J = 8.8$, H-4,5); 7.57 (1H, м) и 7.64 (1H, м, H-7,8); 7.89 (1H, д, $J = 7.8$, $J = 1.7$) и 8.70 (1H, д, $J = 8.3$, H-6,9); 8.50 (1H, с, H-10). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 53.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 61.7 (NCH_2); 66.0 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 72.3 и 73.3 (C-1,3); 121.9, 121.9, 122.4, 124.5, 125.8, 126.2 и 126.8 (C-4,5,6,7,8,9,10); 128.2, 129.1, 129.8, 130.2, 131.1, 135.8 и 136.6 (C-3a,3b,5a,9a,9b,11,11a). Найдено, %: C 77.55; H 6.97; N 4.16. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 78.97; H 6.63; N 4.38. Т. пл. гидрохлорида 225–226 °C (EtOH).

1-(1,3-Дигидронафто[1,2-с]фуран-4-илметил)-4-(*n*-фторфенил)пиперазин (6a). Выход 1.56 г (72%), т. пл. 156–158 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{--Et}_2\text{O}$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3030, 1580 (ароматическое кольцо), 1080, 1040, (–C–O–C– в цикле), 870, 840, 730 (пента-, 1,2,3,4-тетра- и 1,2-дизамещённое бензольное кольцо соответственно). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.60 (4H, м, $2\text{ArNCH}_2\text{CH}_2$); 3.10 (4H, м, 2ArNCH_2); 3.66 (2H, с, NCH_2); 5.28 (2H, т, $J = 3.0$, 3- CH_2); 5.40 (2H, т, $J = 3.0$, 1- CH_2); 6.81–6.93 (4H, м, H Ar); 7.41–7.50 (2H, м), 7.56–7.66 (2H, м) и 7.85 (1H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 49.3 и 52.4 ($\text{ArNCH}_2\text{CH}_2$); 60.9 (NCH_2); 72.3 и 73.5 (C-1,3); 114.7 (д, $J = 21.9$) и 117.1 (д, $J = 7.5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$); 123.2, 125.1, 125.7, 126.9 (уш.) и 127.7 (C-5,6,7,8,9); 126.4, 132.6, 134.7 и 136.0 (C-3a,4,5a,9a,10); 147.4 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$); 156.2 (д, $J = 238.4$, CF). Найдено, %: C 75.86; H 6.65; N 7.35. $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{FN}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 76.22; H 6.40; N 7.73.

4-Диметиламинометил-1,3-дигидронафто[1,2-с]фуран (6b). Выход 1.46 г (72%), т. пл. 138–140 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{--Et}_2\text{O}$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3040, 1600 (ароматическое кольцо), 870, 730 (пента- и 1,2-дизамещённое бензольное кольцо соответственно), 1070, 1040 (–C–O–C– в цикле). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.97–1.38 (10H, м), 1.57 (2H, м) и 1.70–1.83 (8H, м, $2(\text{CH}_2)_5$); 2.53 (2H, т, $J = 5.6$, $J = 3.2$, NCH); 3.82 (2H, с, NCH_2); 5.24 (2H, т, $J = 3.1$, 3- CH_2); 5.37 (2H, т, $J = 3.1$, 1- CH_2); 7.40 (1H, м) и 7.43 (1H, м, H-7,8); 7.55 (1H, м, H-9); 7.64 (1H, с, H-5); 7.80 (1H, м, H-6). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 25.6, 25.8 и 31.0 (C_6H_{11}); 48.5 (NCH_2); 57.0 (NCH); 72.2 и 73.5 (C-1,3); 123.1, 124.8, 125.1, 126.0 и 127.5 (C-5,6,7,8,9); 126.1, 132.7, 133.9, 134.2 и 135.4 (C-3a,4,5a,9a,10). Найдено, %: C 82.23; H 9.39; N 4.09. $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{NO}$. Вычислено, %: C 82.60; H 9.15; N 3.85. Т. пл. пикрата 165 °C (EtOH).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Э. О. Чухаджян, А. Р. Геворкян, Эл. О. Чухаджян, К. Г. Шахатуни, Ф. С. Киноян, Г. А. Паносян, *ХГС*, 34 (2004). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **40**, 29 (2004)].
2. Э. О. Чухаджян, А. Р. Геворкян, А. А. Хачатрян, *Тез. докл. междунар. конф. "Ениколоповские чтения"*, Ереван, 2006, с. 87.
3. Э. О. Чухаджян, А. А. Хачатрян, А. Р. Геворкян, Г. А. Паносян, *ХГС*, 834 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 701 (2007)].

4. Э. О. Чухаджян, Л. В. Айрапетян, Эл. О. Чухаджян, Г. А. Паносян, *ХГС*, 187 (2010). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **46**, 151 (2010)].
5. E. O. Chukhajian, H. R. Gevorkyan, E. O. Chukhajian, K. G. Shahkhatuni, H. A. Panosyan, R. A. Tamazyun, *J. Heterocycl. Chem.*, **40**, 1059 (2003).
6. Э. О. Чухаджян, Эл. О. Чухаджян, К. Г. Шахатуни, А. Т. Бабаян, *ХГС*, 615 (1989). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **25**, 512 (1989)].
7. Э. О. Чухаджян, Эл. О. Чухаджян, К. Г. Шахатуни, А. Т. Бабаян, *ХГС*, 759 (1991). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **27**, 594 (1991)].
8. Э. О. Чухаджян, К. Г. Шахатуни, Эл. О. Чухаджян, А. Т. Бабаян, *Арм. хим. журн.*, **44**, 241 (1991).
9. А. Р. Геворкян, *Арм. хим. журн.*, **57**, 50 (2004).
10. G. Dupont, R. Dulou, G. Lefebvre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 816 (1954).

*Институт органической химии
Научно-технологического центра органической
и фармацевтической химии НАН РА,
пр. Азатутян, 26, Ереван 375014,
Республика Армения
e-mail: qnarsh@yandex.ru*

*Поступило 20.10.2010
После доработки 22.12.2010*